

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **11-153863**

(43)Date of publication of application : **08.06.1999**

(51)Int.Cl.

G03F 7/022

G03F 7/032

G03F 7/038

G03F 7/039

H01L 21/027

(21)Application number : **10-177479**

(71)Applicant : **TOSHIBA CORP**

(22)Date of filing : **24.06.1998**

(72)Inventor : **KIHARA NAOKO  
SAITO SATOSHI  
GOKOCHI TORU**

(30)Priority

Priority number : **09253311** Priority date : **18.09.1997** Priority country : **JP**

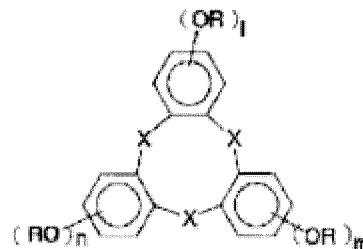
(54) **PHOTOSENSITIVE COMPOSITION AND PATTERN FORMING METHOD USING THE SAME**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a photosensitive compsn. having high solubility in an org. solvent and also having high solubility in an alkali developer by preparing the photosensitive compsn. containing a solid component and a solvent and incorporating  $\geq$  a specified amt. of a specified compd., and to obtain a resist pattern having high resolution by using this compsn.

**SOLUTION:** This compsn. contains a solid component and a solvent and contains a compd. expressed by the formula by  $>50$  wt.% based on the whole weight of the solid component. In the formula, X is a bivalent org. group, R is a hydrogen or univalent org. group selected from substd. or unsubstd. alkyl groups, substd. or unsubstd. alkoxy groups and substd. or unsubstd. aromatic groups, and respective R may be same or different, and (l), (m) and (n) are integers 1 to 4 and may be same or different.

This photosensitive compsn. is applied to a substrate to form a photosensitive layer. The photosensitive layer is exposed according to a pattern and the exposed photosensitive layer is developed with an alkali developer.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-153863

(43) 公開日 平成11年(1999) 6 月 8 日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
G 0 3 F 7/022	6 0 1	G 0 3 F 7/022 6 0 1
		7/032
	6 0 1	7/038 6 0 1
	6 0 1	7/039 6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30 5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 19 頁)		

(21) 出願番号	特願平10-177479	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22) 出願日	平成10年(1998) 6 月24日	(72) 発明者	木 原 尚 子 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会 社東芝研究開発センター内
(31) 優先権主張番号	特願平9-253311	(72) 発明者	斎 藤 聡 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会 社東芝研究開発センター内
(32) 優先日	平 9 (1997) 9 月18日	(72) 発明者	後河内 透 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会 社東芝研究開発センター内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 佐藤 一雄 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 感光性組成物およびそれを用いたパターン形成法

(57) 【要約】

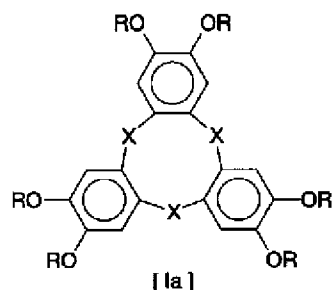
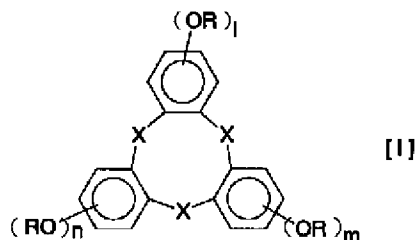
【課題】 有機溶媒に対する溶解性が高く、またアルカリ現像液または pH 11 以下の水性現像液に対する溶解性も高い感光性組成物、ならびに解像性の高いレジストパターンを得るパターン形成方法の提供。

【解決手段】 酸により分解する置換基を有する、芳香族環を 3 個以上含んでなる環状構造を有し、室温においてガラス状態である化合物を含んでなることを特徴とする感光性組成物、およびそれを用いた感光材料をパターン露光し、アルカリ水溶液、または pH 11 以下の水性現像液で現像するパターン形成方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固形成分と溶媒とを含んでなる感光性組成物であって、固形成分の全重量を基準として 50 重量%以上の一般式 (I) の化合物を含んでなることを特徴とする感光性組成物。

## 【化 1】



(ここで、Xは2価の有機基であり、Rは、水素、置換または非置換アルキル基、置換または非置換アルコキシ基、置換または非置換芳香族基からなる群より選ばれる1価の有機基であり、それぞれのRは同一であっても異なってもよい。)

【請求項 3】 固形成分として、架橋剤と、化学放射線の照射により酸を発生する酸発生剤とをさらに含んでなる、請求項 1 または 2 に記載の感光性組成物。

【請求項 4】 固形成分の全重量を基準として、0.1～49.9重量%の架橋剤と、0.1～30重量%の酸発生剤を含んでなる、請求項 1～3 のいずれか1項に記載の感光性組成物。

【請求項 5】 Rが、4-ナフトキノンジアジドエステル基、または5-ナフトキノンジアジドエステル基である、請求項 1～4 のいずれか1項に記載の感光性組成物。

【請求項 6】 4-ナフトキノンジアジド誘導体、または5-ナフトキノンジアジド誘導体をさらに含んでなる、請求項 1～4 のいずれか1項に記載の感光性組成物。

【請求項 7】 一般式 (I) の R が、酸触媒反応により分解して極性基を生成する基である感光性組成物であって、化学放射線の照射により酸を発生する酸発生剤をさらに含んでなる請求項 1～6 のいずれか1項に記載の感光性組成物。

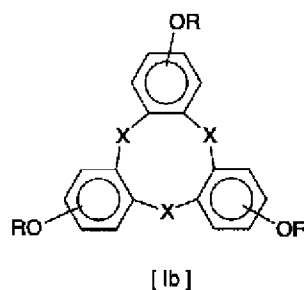
【請求項 8】 固形成分の全重量を基準として0.1～30重量%の酸発生剤を含んでなる、請求項 1～7 のいずれか1項に記載の感光性組成物。

【請求項 9】 下記の工程を含んでなることを特徴とするパターン形成方法。

(ここで、Xは2価の有機基であり、Rは、水素、置換または非置換アルキル基、置換または非置換アルコキシ基、置換または非置換芳香族基からなる群より選ばれる1価の有機基であり、それぞれのRは同一であっても異なってもよく、1、m、およびnは、それぞれ1～4の整数を表し、それぞれ同一であっても異なってもよい。)

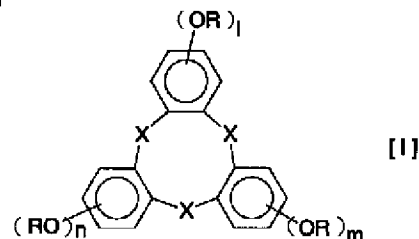
【請求項 2】 一般式 (I a) または一般式 (I b) の化合物を含んでなる、請求項 1 に記載の感光性組成物。

## 【化 2】



(i) 下記一般式 (I) の化合物を含んでなる感光性組成物を基板上に塗布して感光性層を形成させる工程、

## 【化 3】



(ここで、Xは2価の有機基であり、Rは、水素、置換または非置換アルキル基、置換または非置換アルコキシ基、置換または非置換芳香族基からなる群より選ばれる1価の有機基であり、それぞれのRは同一であっても異なってもよく、1、m、およびnは、それぞれ1～4の整数を表し、それぞれ同一であっても異なってもよい。)

(i i) 前記感光性層をパターン露光する工程、および  
(i i i) 露光済みの前記感光性層をアルカリ現像液で現像する工程。

【請求項 10】 パターン露光工程 (i i) の後に、加熱処理工程を行う、請求項 9 に記載のパターン形成方法。

【請求項 11】 (a) 酸により分解する置換基を有する、芳香族環を3個以上含んでなる環状構造を有し、室温においてガラス状態である化合物と、(b) 酸発生剤を含んでなり、pH 11以下の水性現像液で現像可能であることを特徴とする感光性組成物。

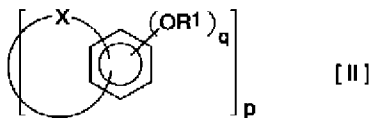
【請求項 12】 化合物 (a) のポリスチレン換算の数平均分子量が2000以下である、請求項 11 に記載の感

光性組成物。

【請求項13】化合物(a)が芳香族間に結合する水酸基を有し、該水酸基が環状構造の外側にある、請求項11または12に記載の感光性組成物。

【請求項14】化合物(a)が一般式(II)で示されるものである、請求項11～13のいずれか1項に記載の感光性組成物。

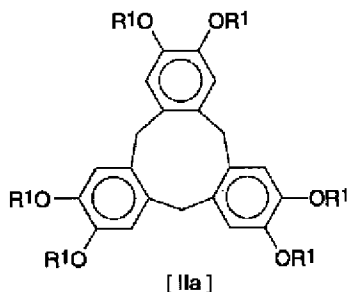
【化4】



(ここでXは2価の有機基であり、pは3以上の整数を表し、qは2以上4以下の整数を表し、R¹は、酸により分解する置換基であり、それぞれのR¹は同一であっても異なってもよい。)

【請求項15】化合物(a)が一般式(IIa)で示されるものである、請求項11～14のいずれか1項に記載の感光性組成物。

【化5】



(ここで、R¹は酸により分解する置換基であり、それぞれのR¹は同一であっても異なってもよい。)

【請求項16】下記の工程を含んでなることを特徴とするパターン形成方法。

(i) (a) 酸により分解する置換基を有する、芳香族環を3個以上含んでなる環状構造を有し、室温においてガラス状態である化合物と、(b) 酸発生剤を含んでなる感光性組成物を基板上に塗布して感光性層を形成させる工程、(i i) 前記感光性層をパターン露光する工程、および(i i i) 露光済みの前記感光性層をpH11以下の水性現像液で現像する工程。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子などの製造工程における微細加工に用いられるアルカリ現像または水現像可能な感光性組成物、およびそれを用いたパターン形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】以前よりLSIをはじめとする電子部品の製造プロセスでは、フォトリソグラフィーを利用した微細加工技術が採用されている。すなわち、まずレジスト液を基板などの上に塗布してレジスト膜を形成させ、

ついで得られたレジスト膜に対してパターン光、またはビームの走査などで露光を行ったあと、アルカリ現像液などにより現像処理をしてレジストパターンを形成させる。続いてこのレジストパターンをマスクとして露出した基板などをRIEなどでエッチングすることで、微細な線や開口部の形成を行い、最後にレジストを除去するというものである。

【0003】従って、ここで用いられるレジストには、一般に高いドライエッチング耐性が求められる。

【0004】こういった観点からこれまで芳香族化合物を含有するレジストが広く用いられてきており、具体的にはアルカリ可溶であるノボラック樹脂やポリヒドロキシスチレンなどをベースにしたものが数多く開発されてきている。

【0005】一方、LSIなどの高集積化に伴い、上述したような微細加工技術は近年サブハーフミクロンオーダーにまで及んでおり、今後、こうした微細化はさらに顕著になることが予想される。このため、フォトリソグラフィにおける光源の短波長化が進行しており、現在波長193nmのArFエキシマレーザー光や波長218nmのYAGレーザーの5倍高調波による微細なパターンの形成が試みられている。このような短波長領域ではベンゼン環を有する上述のフェノール誘導体は透明性が低下するため、ポリアクリル酸に脂環式化合物を導入した構造や、ノルボルネンとマレイン酸無水物などの共重合体が検討されている。

【0006】しかしながら、マイクロ波素子や量子効果デバイス試作などに0.05μm以下のさらに微細なパターンニング特性が要求されているが、例えば吉村らの報告(J. Photopolym. Sci. Technol., 10, 629 (1997))にあるように、高分子化合物ではその分子サイズがエッジラフネスなどに影響を与えはじめ、前述の如くの高分子化合物をベースとするレジストでは解像度をそれ以上に改良することが困難になってきている。

【0007】一方、高解像性を得るため、低分子量で耐熱性の高いカリックスアレーンなどの環状フェノール誘導体を用いるEBレジストが報告されているが(J. Photopolym. Sci. Technol., 10, 641 (1997))、カリックスアレーンは分子構造上、有機溶媒や水性溶媒への溶解性が悪く、また現像液も有機溶媒現像であるという、近年の環境への配慮からのトレンドにも反するものがあった。

【0008】また、アルカリ可溶性の環状フェノール誘導体としては、中村らによりメチロールを架橋剤とした環状レゾルシノールを用いたネガ型レジストが提示されているが(Chem. Lett. 1997(3), 265)、レゾルシノールでは4量体以下の微小分子の形成が困難であり、解像度の向上にも限界がある。

【0009】さらに前述の如く、環境に対する配慮から、水溶液系の現像液で現像可能なレジストが望まれて

いるが、一般的に行われているアルカリ現像でもアルカリ現像液の廃液処理などの手間がかかる。環境への影響をより小さくしようとする、pHが従来のものに比べて低いことが好ましい。これまで、例えばpHが11以下の現像液で現像できるレジストとしては、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、およびこれらと酸無水物との共重合体が挙げられるが、膨潤性が高く、微細なパターンを形成させる際に解像度が低下してしまうという問題があった。

#### 【0010】

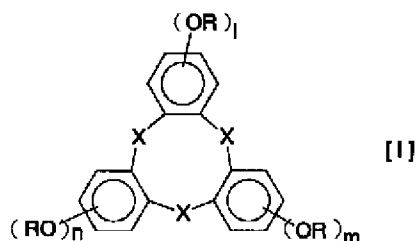
【発明が解決しようとする課題】 上述のようにアルカリ現像液による現像または、pHが11以下の水性現像液による現像が可能であり、レジスト調製時の溶媒への溶解性が優れ、解像性の高いレジスト組成物、および解像度のより高いレジストパターン形成方法が望まれている。本発明は以上を考慮してなされたもので、解像性の高い、アルカリ現像または水性現像が可能で溶媒への溶解性に優れた感光性組成物およびそれを用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】 [発明の概要]

<要旨>本発明の第1の感光性組成物は、固形成分と溶媒とを含んでなり、固形成分の全重量を基準として50重量%以上の一般式(Ⅰ)の化合物を含んでなること、を特徴とするものである。

#### 【化6】

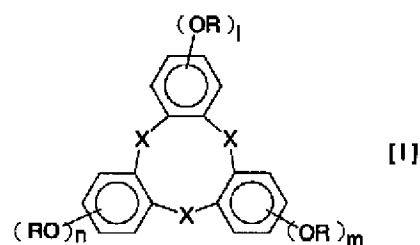


(ここで、Xは2価の有機基であり、Rは、水素、置換または非置換アルキル基、置換または非置換アルコキシ基、置換または非置換芳香族基からなる群より選ばれる1価の有機基であり、それぞれのRは同一であっても異なってもよく、l、m、およびnは、それぞれ1～4の整数を表し、それぞれ同一であっても異なってもよい。)

【0012】また、本発明の第1のパターン形成方法は、下記の工程を含んでなること、を特徴とするものである。

(a) 下記一般式(Ⅰ)の化合物を含んでなる感光性組成物を基板上に塗布して感光性層を形成させる工程、

#### 【化7】



(ここで、Xは2価の有機基であり、Rは、水素、置換または非置換アルキル基、置換または非置換アルコキシ基、置換または非置換芳香族基からなる群より選ばれる1価の有機基であり、それぞれのRは同一であっても異なってもよく、l、m、およびnは、それぞれ1～4の整数を表し、それぞれ同一であっても異なってもよい。)

(b) 前記感光性層をパターン露光する工程、および

(c) 露光済みの前記感光性層をアルカリ現像液で現像する工程。

【0013】本発明の第2の感光性組成物は、(a) 酸により分解する置換基を有する、芳香族環を3個以上含んでなる環状構造を有し、室温においてガラス状態である化合物と、(b) 酸発生剤を含んでなり、pH11以下の水性現像液で現像可能であることを特徴とするものである。

【0014】本発明の第2のパターン形成方法は、下記の工程を含んでなることを特徴とするものである。

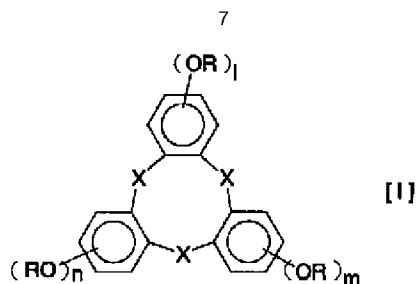
(i) (a) 酸により分解する置換基を有する、芳香族環を3個以上含んでなる環状構造を有し、室温においてガラス状態である化合物と、(b) 酸発生剤を含んでなる感光性組成物を基板上に塗布して感光性層を形成させる工程、(i i) 前記感光性層をパターン露光する工程、および(i i i) 露光済みの前記感光性層をpH11以下の水性現像液で現像する工程。

【0015】<効果>本発明によれば、有機溶媒に対する溶解性が高く、またアルカリ現像液に対する溶解性も高い感光性組成物を得ることができ、またその感光性組成物を用いることにより、解像性の高いレジストパターンを得ることができる。さらに、本発明の第2の感光性組成物または第2のパターン形成方法によれば、解像性の高いレジストパターンを、膨潤性の問題無しにpH11以下の水性現像液を用いて、製造することができる。

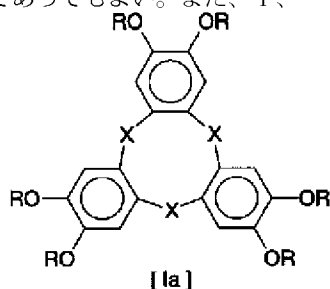
【0016】[発明の具体的説明]

<第1の感光性組成物>本発明の第1の感光性組成物は、アルカリ可溶性のレジスト組成物に、一般式(Ⅰ)のフェノール誘導体の環状3量体を含んでなることを特徴とするものである。

#### 【化8】

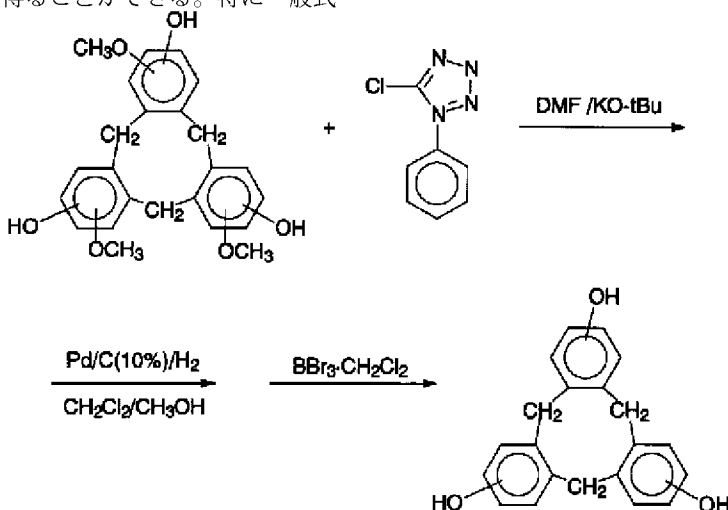


ここで、Xは2価の有機基であり、ヘテロ原子を含んでもよく、好ましくは—S—、—SO<sub>2</sub>—、—CH<sub>2</sub>—、—CH(CH<sub>3</sub>)—、—CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)—、—C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—、—CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)—、—C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—、—O—、および—NH—であり、Rは、水素、置換または非置換アルキル基、置換または非置換アルコキシ基、置換または非置換芳香族基からなる群より選ばれる1価の有機基、好ましくは水素、メチル、エチル、フェニル、アセチル、である。Rは、必要に応じて、t-ブチル、t-ブトキシカルボニル、エトキシエチル、テトラヒドロピラニル、トロアルキルシリル、およびその他の酸触媒反応により分解する基であってもよい。また、Rは、置換または非置換の4-または5-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル基であってもよい。Rは各々異なっている、同一であってもよい。また、l、



ここで、XまたはRは、前記の一般式(I)の場合と同様である。

【0019】これらの化合物は、いずれもカテコール誘導体をアルデヒド類、またはケトン類と酸性触媒存在下で反応させることにより得ることができる。特に一般式



【0020】また、本発明の第1の感光性組成物に用い

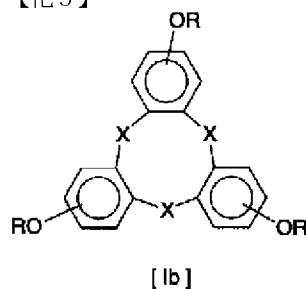
8

m、およびnは、それぞれ1~4の整数を表し、それぞれ同一であっても異なっているもよい。

【0017】従来用いられていたカリックスアレーン等の水酸基のオルト位のみで結合した環状フェノールは水酸基が環の内側を向いてしまうために、水素結合が強固であり、高融点などの高耐熱性を示すが、一方で有機溶媒への溶解性が悪い、アルカリ水溶液に溶解しない、などレジストとして用いるのに不適切な特性が多かった。これに対して、本発明に用いる一般式(I)に示す構造の化合物は、水酸基が環の外側に向いているためにアルカリ水溶液に可溶であり、また置換基を選択することにより各種溶媒への溶解性も高くすることができるため、レジスト溶液を適正なレジスト膜厚を得ることのできる固形分濃度に調整することが容易である。また、一般式(I)の化合物は、環状フェノールとしては最小の部類に属するものであり、レジスト組成物に用いた場合に、より高い解像度が期待できるものである。また、環構造を含んでいるため耐ドライエッチング性に優れている。

【0018】一般式(I)に示す化合物の中では、下記の一一般式(Ia)または(Ib)に示すものが好ましい。

【化9】



(Ib)の化合物は、例えば、Canceilらの手法により、下記のスキームに示す経路でカテコール誘導体の環状3量体より合成することができる。

【化10】

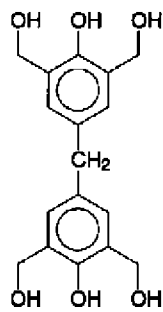
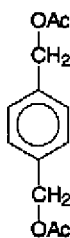
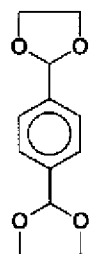
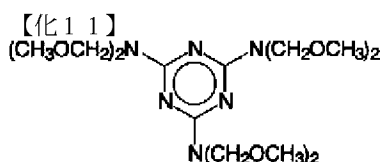
る一般式(I)の環状化合物には、本発明の効果を損な

わなければ任意の置換基を導入することができる。このような基としては、具体的には、脂肪族アルキル基（例えばメチル、エチル、プロピル、ペンチル、またはヘキシル）、環状脂肪族基（例えばシクロペンチル、またはシクロヘキシル）、芳香族基（例えばフェニル、またはナフチル）、複素環基（例えばピリジル、チオフェニル、またはピラニル）、ハロゲン（例えばフッ素、塩素、または臭素）、ニトリル、ニトロ、カルボキシル、アルキルシラン、およびこれらの誘導体が挙げられる。また、これらの置換基が一般式（I）に示す化合物の水酸基に導入されていてもよい。

【0021】本発明の第1の感光性組成物をネガ型フォトレジストとして用いる場合は、例えば下記の方法がある。

（1）一般式（I）に示される化合物をそのまま用いる、（2）一般式（I）の化合物に、置換基として放射線により反応して架橋する二重結合やエポキシ基などを導入した化合物を用いる、または（3）化学線の照射により酸を発生する化合物とメチロール誘導体などの架橋剤を配合した化学増幅型ネガ型フォトレジストとして用いる。

【0022】ここで架橋剤としては、合目的な任意のものを用いることができる。すなわち、本発明のレジスト組成物は、光照射または電子線照射により、または光、電子線照射により発生した酸を触媒とした反応により、フェノール誘導体と反応して溶解速度を低下させる架橋剤を含んでなる。このような架橋剤としては、具体的には下記のことを挙げるることができる。

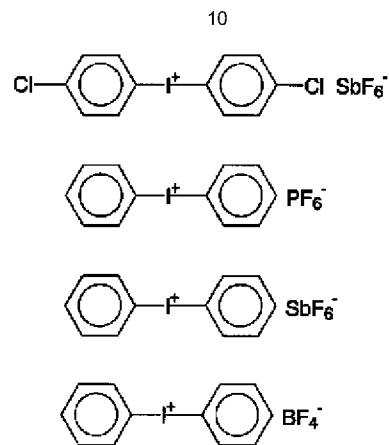


【0023】また、本発明の第1の感光性組成物にパターンニング特性を付与するために添加することが好ましい、化学放射線の照射により酸を発生する化合物、すなわち酸発生剤、には、スルホニル、ヨードニウム、およびその他のオニウム塩化合物やスルホニルエステルが用いられる。このような酸発生剤としては、具体的には下記のことを挙げるることができる。

【0024】

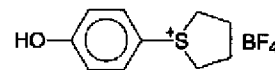
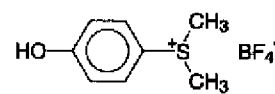
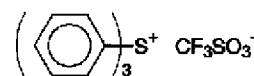
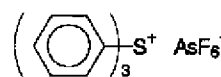
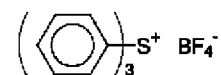
【化12】

10



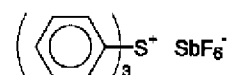
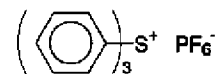
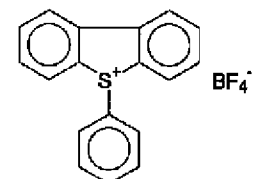
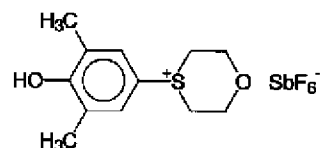
【0025】

【化13】



【0026】

【化14】



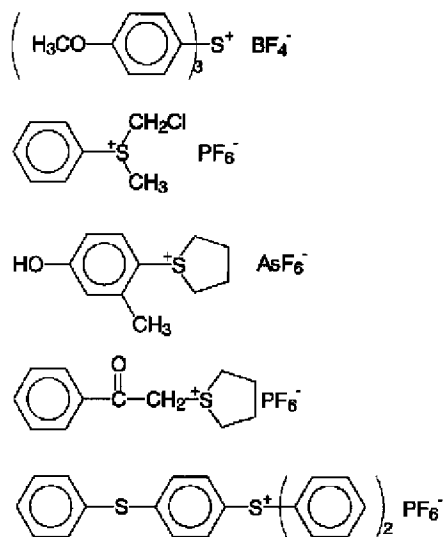
【0027】

【化15】

30

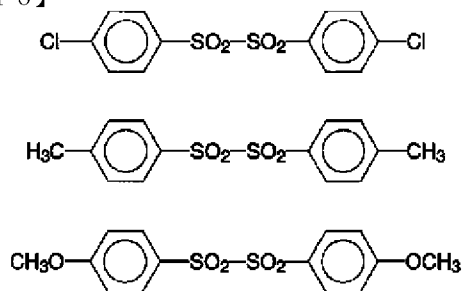
40

11



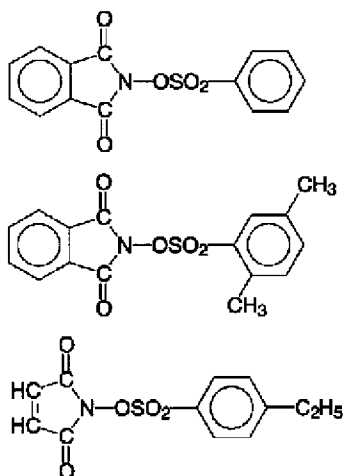
【0028】

【化16】



【0029】

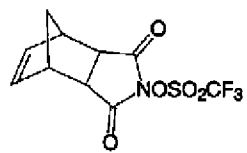
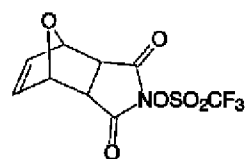
【化17】



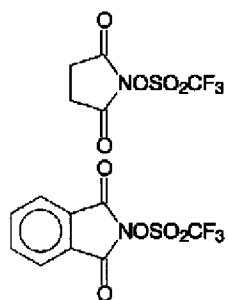
【0030】

【化18】

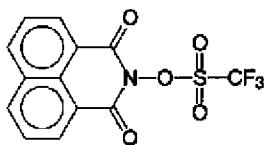
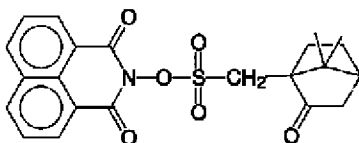
12



10



20



【0031】

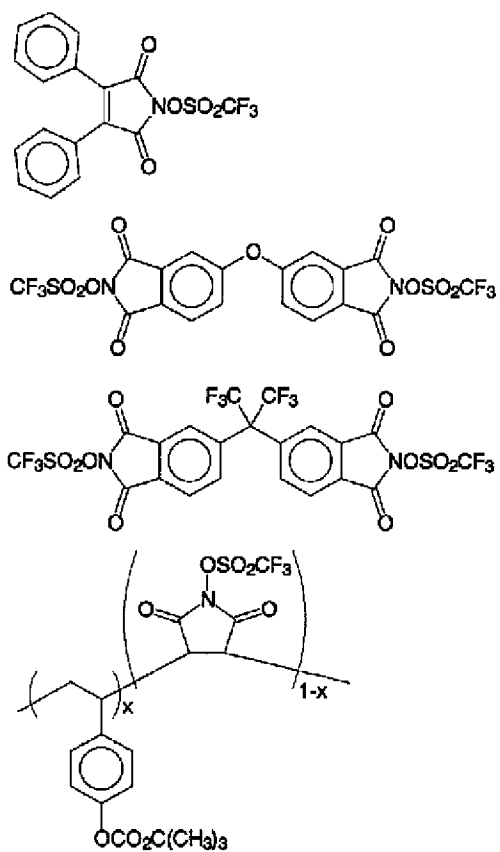
【化19】

30

40



13

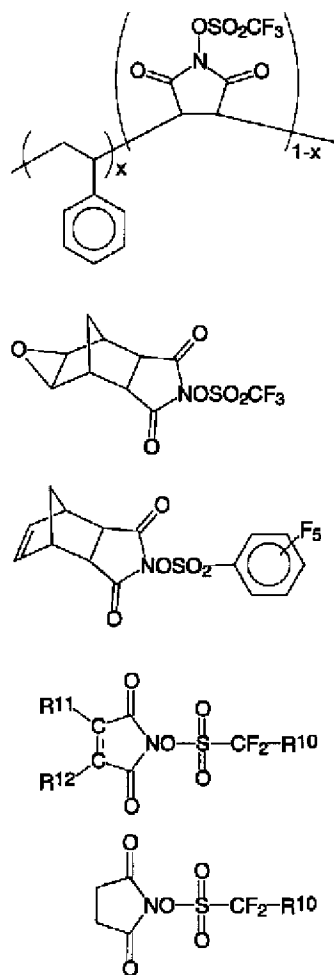


ここで x は、各単量体成分の配合比を表すものであり、  
0 ~ 1 の任意の数である。

【0 0 3 2】

【化 2 0】

14



10

20

ここで x は、各単量体成分の配合比を表すものであり、  
0 ~ 1 の任意の数である。

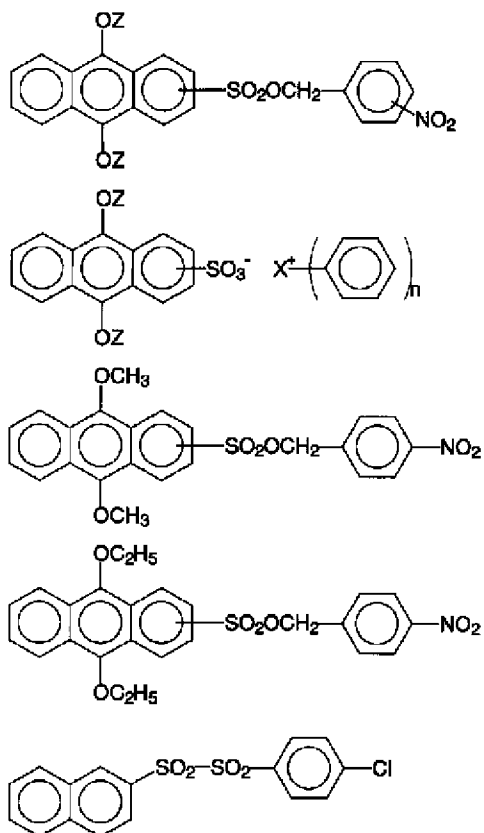
30 【0 0 3 3】

【化 2 1】

40

50

15



ここでZは、アルキル、アルコキシ、アリール、ハロゲン、などの任意の置換基であり、 $X^+$ は任意のカチオン基である。

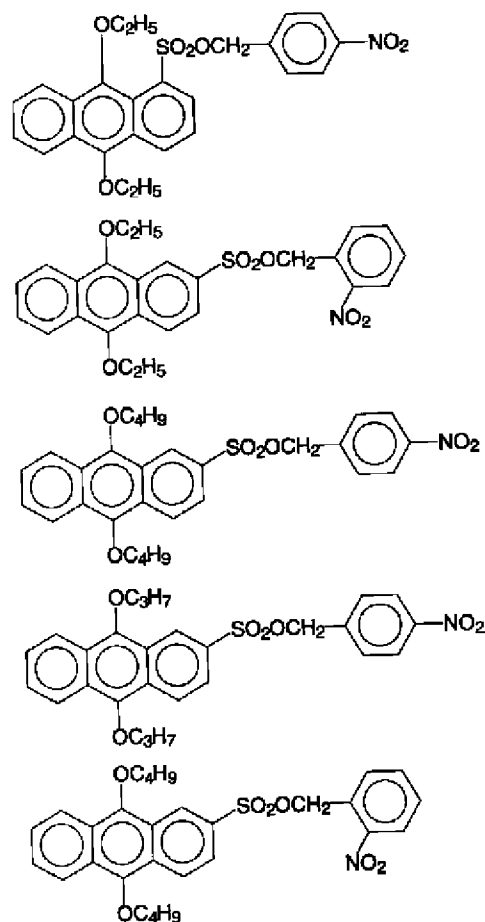
【0034】

【化22】

16

10

20



【0035】これらの酸発生剤は、感光性組成物に含まれる固形成分の全重量を基準として、一般に0.1～30重量%、好ましくは0.3～15重量%、の量で配合される。この酸発生剤の添加量が、前記の量よりも少ないと十分な感度を得られないことがあり、また前記の量よりも多いと、例えばKrFエキシマー光などによる露光では、酸発生剤そのものの光吸収により露光波長における感光性組成物の光透過性が損なわれることがある。

【0036】本発明の第1の感光性組成物をポジ型フォトレジスト組成物として用いる場合、その組成物は一般式(1)で表される化合物のうち、Rが4-または5-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル基である化合物を含む組成物であるか、または一般式(1)で表される化合物、および4-または5-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルを含んでなる組成物である。ここで一般式(1)の化合物のRの少なくとも一つに4-または5-ナフトキノンジアジドスルホン酸基を導入するには、例えば、一般式(1)のRの少なくとも一つが水素である化合物と、4-または5-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロライドとをトリエチルアミンなどの塩基性化合物存在下で反応させることにより合成することができる。

【0037】また、本発明の第1の感光性組成物を化学増幅型ポジ型フォトレジストとして用いる場合は、一般式(1)で表される化合物のうち、Rの一部または全部

50

17

が、酸触媒により分解する保護基で置換された化合物と、化学放射線の照射により酸を発生する酸発生剤とを組み合わせ用いてもよい。ここでいう酸触媒反応により分解する置換基は、当該分野で知られている任意の基を用いることができる。具体的には、(イ)エステル基、例えば、*t*-ブチルエステル、イソプロピルエステル、エチルエステル、メチルエステル、およびその他、(ロ)エーテル基、例えば *t*-ブチルエーテル、(ハ)アセタール基、例えばテトラヒドロピラニルエーテル、エトキシエチルエーテル、テトラヒドロフランエーテル、エチルビニルエーテル、およびその他、(ニ)オキシカルボニル基、例えば *t*-ブトキシカルボニル（以下、*t*-Boc という）、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、およびその他、(ホ)アルキルシリル基、例えばトリメチルシリル、(ヘ)シリルエーテル基、例えばトリメチルシリルエーテル、トリエチルシリルエーテル、およびその他、が挙げられる。これらの置換基は、たとえばメチレンなどの任意の二価の有機基を経て結合してもかまわない。

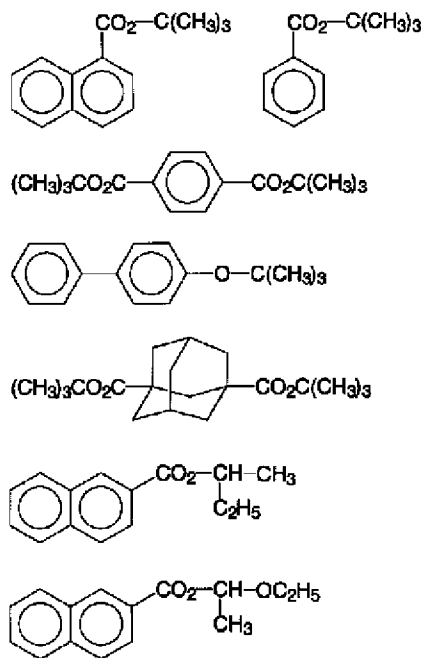
【0038】また、酸発生剤には、前記のネガ型フォトレジストにおいて述べたものを用いることができる。その添加量もネガ型フォトレジストと同様に、感光性組成物に含まれる固形成分の全重量を基準として、一般に 0.1～30重量%、好ましくは 0.3～15重量%、である。この酸発生剤の添加量が、前記の量よりも少ないと十分な感度を得られないことがあり、また前記の量よりも多いと、例えば K r F エキシマー光などによる露光では、酸発生剤そのものの光吸収により露光波長における感光性組成物の光透過性が損なわれることがある。

【0039】また、上記の第1の感光性組成物には、酸触媒反応によって分解してアルカリ可溶性を示す基を有する化合物を溶解抑制剤として、さらに添加することができる。添加することのできる量は、感光性組成物に含まれる固形成分の全重量を基準として 0～49.9重量%である。ここでいう酸触媒反応により分解してアルカリ可溶性を示す基としては、前記した一般式 (I) の化合物の R を置換する保護基と同じものを挙げるができる。このように用いられる溶解抑制剤は、当該分野で知られている任意のものを用いることができるが、具体的には下記のものを用いることができる。

【0040】

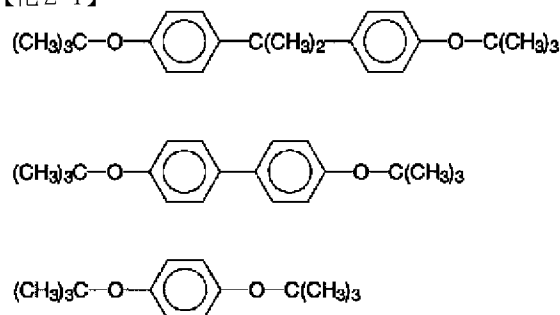
【化23】

18



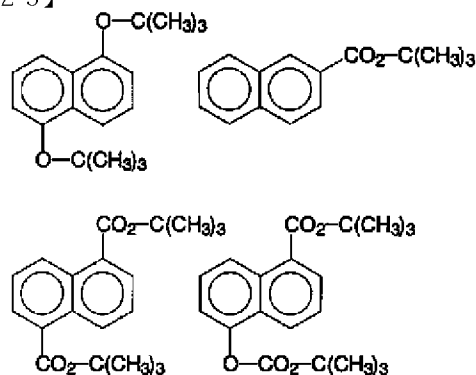
【0041】

【化24】



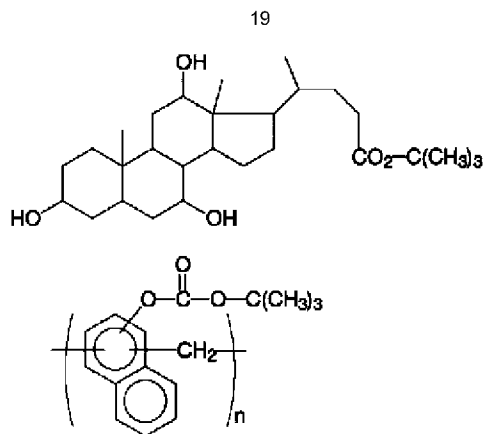
【0042】

【化25】



【0043】

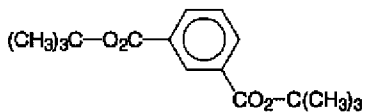
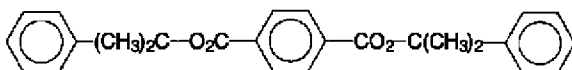
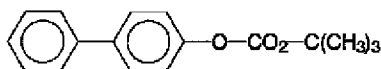
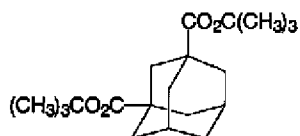
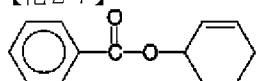
【化26】



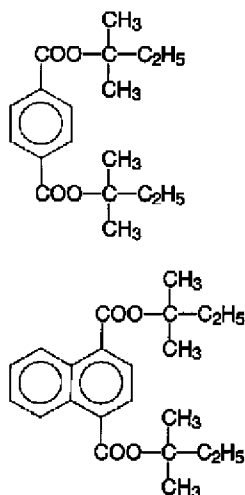
ここでnは重合度を表す任意の数であるが、ポリスチレン換算の数平均分子量は2000以下であることが好ましい。

【0044】

【化27】

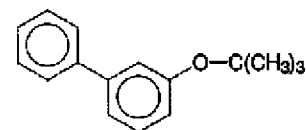
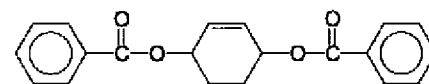
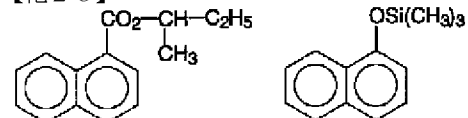


【0045】

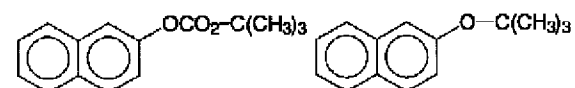


20

【化28】

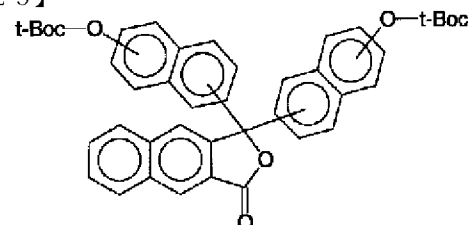


10

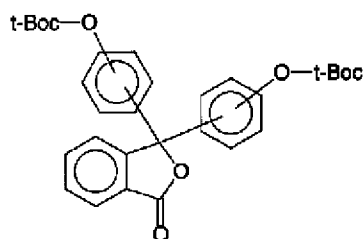


【0046】

【化29】



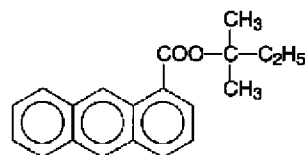
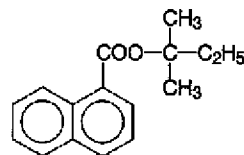
20



30

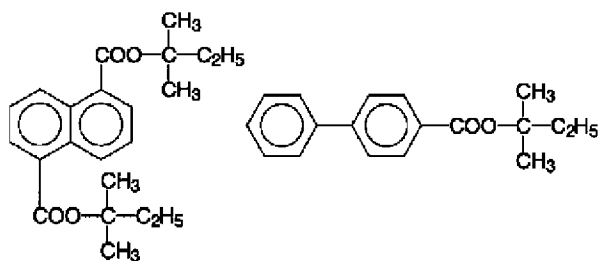
【0047】

【化30】



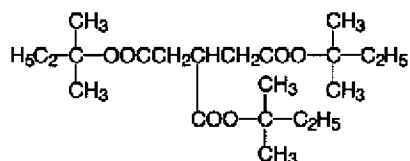
【0048】

【化31】

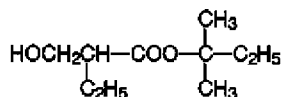
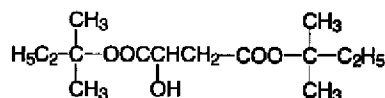
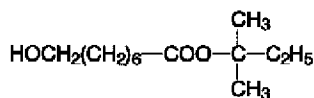
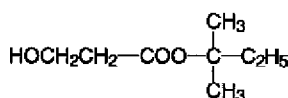
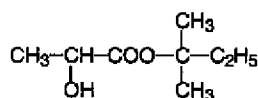
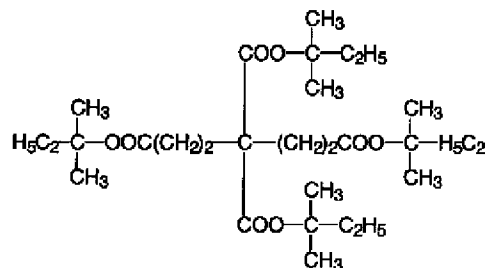
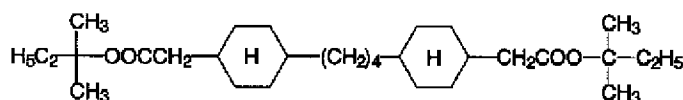
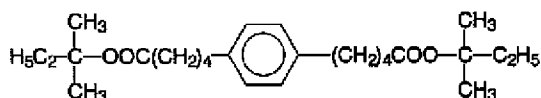


【 0 0 4 9 】

【 化 3 2 】



10



【 0 0 5 0 】 本発明の第 1 の感光性組成物を化学増幅型レジストに用いる場合、化学増幅型レジストが環境中の塩基性化合物を吸着することによりレジスト特性が影響を受けにくくするために、感光性組成物中に微量の塩基性化合物を添加することができる。このような塩基性化合物としては、本発明の効果を損なわない限り任意のものをを用いることができるが、具体的には、(イ)ピリジン誘導体、例えば t-ブチルピリジン、ベンジルピリジン、各種のピリジニウム塩、およびその他、(ロ)アニリン誘導体、例えば N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N, N' -ジメチルアニリン、(ハ)アミン化合物、例えばジフェニルアミン、N-メチルジフェニルアミン、およびその他、(ホ)インデン誘導体、ならび

にその他、が挙げられる。これらの塩基性化合物の添加量は、一般に酸発生剤のモル数を基準にして、0.1～50モル%、好ましくは1～15モル%、である。塩基性化合物の添加量がこれよりも少ないと塩基性化合物を添加する効果が現れにくく、また多すぎると感光性組成物の感度が低下することがある。

【 0 0 5 1 】 本発明の第 1 の感光性組成物は、前記した各成分を、一般に有機溶媒に溶解し、必要に応じてメンブレンフィルターなどにより濾過することにより調製される。ここで用いられる有機溶媒は、当該分野で一般的に用いられるものが用いられるが、具体的には(イ)ケトン、例えばシクロヘキサノン、アセトン、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、およびその他、

(ロ) セロソルブル類、例えばメチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、およびその他、ならびに (ハ) エステル類、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、3-メトキシプロピオン酸メチル、およびその他、を挙げることができる。また、感光性組成物の種類により、溶解性を向上させるためにジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノン、およびその他が用いることもできる。さらには、低毒性溶媒として乳酸エチルなどの乳酸エステル、プロピレングリコールモノエチルアセテートなどを用いることもできる。

【0052】なお、第1の感光性組成物の成分として前記した一般式 (I) の化合物、酸発生剤、溶解抑制剤、有機溶媒、およびその他は、必要に応じて2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0053】＜第1のパターン形成方法＞本発明の第1のパターン形成方法は、前記の第1の感光性組成物を用いてパターンを形成するものであり、下記の各工程を含んでなるものである。

(i) 前記の第1の感光性組成物を基板上に塗布して感光性層を形成させる工程、(i i) 感光性層をパターン露光する工程、および (i i i) 露光済みの感光性層をアルカリ現像液で現像する工程。本発明の感光性組成物を塗布する基板としては、当該分野で知られている任意のものを用いることができる。このような基板としては具体的には、シリコンウェハ、ドーピングされたシリコンウェハ、表面に各種の絶縁膜、電極、または配線が形成されたシリコンウェハ、マスクブランクス、GaAs または AlGaAs などの III-V 族化合物半導体ウェハ、およびその他を挙げることができる。クロムまたは酸化クロム蒸着基板、アルミニウム蒸着基板、IBSPGコート基板、SOGコート基板、SiNコート基板も用いることができる。

【0054】基板に感光性組成物を塗布する方法も任意であり、スピニング、ディップコーティング、ドクターブレード法、カーテンコーティング、およびその他の方法が用いられる。

【0055】塗布された感光性組成物は、通常 170℃ 以下、好ましくは 70～120℃、で加熱乾燥され、感光性層が形成される。

【0056】次に、感光性層をパターン露光する。露光の方法は、所定のマスクパターンを介して露光を行うものであっても、感光性層に化学放射線を直接走査させて露光を行うものであってもよい。露光に用いる化学放射線は、前記の感光性組成物が感度を有する波長を持つものであれば任意のものを用いることができる。具体的には、紫外線、水銀ランプの i 線、h 線、または g 線、キセノンランプ光、ディープ UV 光 (例えば KrF または ArF などのエキシマーレーザー光)、X線、シンクロ

トロンオービタルラジエーション (SOR)、電子線、 $\gamma$  線、イオンビーム、およびその他を用いることができる。

【0057】続いて、必要に応じて、加熱処理 (ベーキング処理) を行う。加熱処理は、当該分野で知られている任意の方法で行うことができるが、一般的には熱板上や加熱炉中での加熱、または赤外線照射などにより行う。化学増幅型のレジスト組成物においては、加熱処理により酸触媒反応を促進させるために行うが、酸の過剰な拡散を抑えるために、通常、150℃以下で加熱処理を行う。

【0058】続いて、感光性層をアルカリ現像液により現像する。用いる現像液は、当該分野で知られている任意のものを用いることができるが、具体的には、(イ) 有機アルカリ水溶液、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、コリン水溶液、およびその他、ならびに (ロ) 無機アルカリ水溶液、例えば水酸化カリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、およびその他、が挙げられる。アルカリ現像液の濃度は限定されないが、感光性層の露光部と未露光部の溶解速度差を大きくする、すなわち溶解コントラストを大きくする、ために 15モル%以下の濃度であることが好ましい。

【0059】本発明のレジストパターンは前記の (i) ～ (i i i) の工程からなるものであるが、必要に応じて更なる工程を加えることもできる。例えば、基板上に感光性層を塗設する前に平坦化層形成させる工程、露光の反射を低減させるための反射防止層を形成させる工程、現像処理後の基板を水などで洗浄して、現像液などを除去するリンス工程、ドライエッチング前に紫外線を再度照射する工程、およびその他を前記の工程に組み合わせることができる。

【0060】＜第2の感光性組成物＞また、本発明の第2の感光性組成物は、(a) 酸により分解する置換基を有する、芳香族環を3個以上含んでなる環状構造を有し、室温においてガラス状態である化合物を含んでなる。このような化合物は、任意の分子量を取り得るが、ポリスチレン換算の数平均分子量が 2000以下であるものが好ましく、1000以下であるものがより好ましい。分子量が過度に大きいと、水性現像液による現像性が悪くなったり、膜の膨潤性が過大になることがあるので注意が必要である。また、化合物 (a) は、水酸基を有し、その水酸基が環状構造の外側にあることが望ましい。それにより、アルカリ現像液、あるいは水性現像液への溶解性を高くすることができる。

【0061】従来、環状のフェノール誘導体含有低分子化合物を、フェノール樹脂主体の感光性組成物の改質のために添加するという例はあったが、そのフェノール誘導体含有低分子化合物を主体とした感光性組成物でレジスト膜を形成させることは、その低分子化合物自体の結

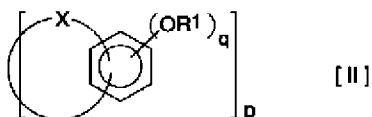
25

晶性やドライエッチング耐性などのために困難であった。本発明の第2の感光性組成物は、これらの問題も解消するものである。

【0062】本発明の第2の感光性組成物は、化合物(a)を主体とするものである。この組成物により形成されるレジスト膜は、化合物(a)の、酸により分解する置換基が絡み合って形成され、化学線の照射により酸を発生する化合物(b)に起因する酸によって、その置換基が分解して、分子の絡み合いが解け、水などによって除去が可能となる。このためにpHが1以下の水性現像液でも現像が可能となる。また、このとき分子量が低いと、現像時の膜の膨潤性が抑えられて、水性現像により適当である。

【0063】このような化合物のうち、好ましいのは、下記一般式(II)で表されるものである。

【化33】



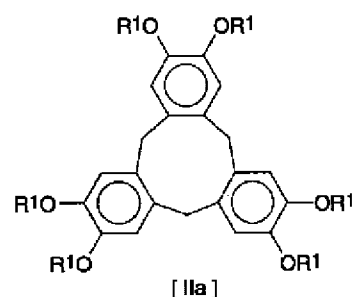
ここでXは2価の有機基であり、ヘテロ原子を含んでいてもよく、好ましくは—S—、—SO<sub>2</sub>—、—CH<sub>2</sub>—、—CH(CH<sub>3</sub>)—、—CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)—、—C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—、—CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)—、—C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—、—O—、または—NH—であり、pは3以上の整数を表し、qは2以上4以下の整数を表し、R<sup>1</sup>は、酸により分解する置換基であり、例えばt-ブチル、t-ブトキシカルボニル、エトキシエチル、テトラヒドロピラニル、トロアルキルシリル、およびその他であり、それぞれのR<sup>1</sup>は同一であっても異なってもよい。

【0064】このような構造を有する化合物(a)は、それぞれの芳香族環が酸によって分解する置換基を2個以上有するため、現像時に親水性が高い。さらに、芳香族環が環状構造を形成しているため、構造自体の剛性が高く、現像時の膨潤性が低くなる。

【0065】一般式(II)に示す化合物には、例えば芳香族環がレゾルシノール、ピロガロール、ピロカテコールなどであるものが挙げられる。これらは、前記の一般式(I)の化合物と同様に、フェノール誘導体をアルデヒド類またはケトン類と酸性触媒下で反応させることにより得ることができる。このような化合物(II)の中で下記一般式(IIa)で示される化合物が、分子サイズの点からより好ましい。

【化34】

26



(ここで、R<sup>1</sup>は酸により分解する置換基であり、それぞれのR<sup>1</sup>は同一であっても異なってもよい。)

【0066】また、本発明の第2の感光性組成物に用いる化合物(a)には、本発明の効果を損なわなければ任意の置換基を導入することができる。このような基としては、具体的には、脂肪族アルキル基(例えばメチル、エチル、プロピル、ペンチル、またはヘキシル)、環状脂肪族基(例えばシクロペンチル、またはシクロヘキシル)、芳香族基(例えばフェニル、またはナフチル)、複素環基(例えばピリジル、チオフェニル、またはピラニル)、ハロゲン(例えばフッ素、塩素、または臭素)、ニトリル、ニトロ、カルボキシル、アルキルシリル、およびこれらの誘導体が挙げられる。

【0067】本発明の第2の感光性組成物を化学増幅型ポジ型フォトレジストとして用いる場合は、酸により分解する置換基(一般式(II)または(IIa)においてはR<sup>1</sup>)が、酸触媒により分解する保護基で置換された化合物と、化学放射線の照射により酸を発生する酸発生剤とを組み合わせ用いる。ここでいう酸触媒反応により分解する置換基は、当該分野で知られている任意の基を用いることができる。このような基の具体例は、前記した一般式(I)の化合物に用いることのできる基と同じものを挙げることができる。

【0068】本発明の第2の感光性組成物は、化学線の照射によって酸を発生する化合物(b)を含んでなる。このような酸発生剤(b)としては、スルホニル、ヨードニウム、およびその他のオニウム塩化合物やスルホニルエステルが用いられる。このような酸発生剤の具体例は、前記した第1の感光性組成物において挙げたものと同じものを挙げることができる。このような酸発生剤の添加量も第1の感光性組成物と同様であり、感光性組成物に含まれる固形成分の全重量を基準として、0.1~30重量部、好ましくは0.3~15重量部、の量で配合される。この酸発生剤の添加量が、前記の量よりも少ないと十分な感度を得られないことがあり、また前記の量よりも多いと、酸発生剤そのものの光吸収により露光波長における感光性組成物の光透過性が損なわれることがある。なお、本明細書で固形成分とは感光性組成物から有機溶媒成分を除いた組成物を指す。

【0069】本発明の第2の感光性組成物は、(a)酸により分解する置換基を有する、芳香族環を3個以上含んでなる環状構造を有し、室温においてガラス状態であ

る化合物と、(b) 酸発生剤を含んでなるものであるが、その他に必要に応じて、各種の添加剤を含むことができる。例えば、酸の触媒作用によって分解して水溶性を示す化合物を溶解抑止剤として感光性組成物に添加することができる。また、第1の感光性組成物と同様、化学増幅型レジストの欠点である環境中の塩基性化合物の影響を低減させるために、微量の塩基性化合物を添加することができる。このとき用いる塩基性化合物の種類や量は、前記した第1の感光性組成物の場合と同様である。

【0070】本発明の第2の感光性組成物は、前記した各成分を、一般に有機溶媒に溶解し、必要に応じてメンブレンフィルターなどにより濾過することにより調製される。ここで用いられる有機溶媒は、当該分野で一般的に用いられるものが用いられる。用いることのできる有機溶媒の具体例は第1の感光性組成物の項において挙げたものと同じものが挙げられる。

【0071】なお、第2の感光性組成物の成分として前記した化合物(a)、酸発生剤(b)、溶解抑止剤、有機溶媒、およびその他は、必要に応じて2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0072】＜第2のパターン形成方法＞本発明の第2のパターン形成方法は、前記の第2の感光性組成物を用いてパターンを形成するものであり、下記の各工程を含んでなるものである。

(i) 前記の第2の感光性組成物を基板上に塗布して感光性層を形成させる工程、(i i) 感光性層をパターン露光する工程、(i i i) 露光済みの感光性層をpH11以下の水性現像液で現像する工程。

【0073】この第2のパターン形成方法は、感光性組成物および現像処理が第1のパターン形成方法と異なる。感光性組成物には前記の第2の感光性組成物を用いることはいうまでもない。

【0074】第2のパターン形成方法において、現像処理は、pH11以下の水性現像液により行う。pH11以下の水性現像液の典型的な例は純水であるが、本発明の効果を損なわない任意の成分を含んでいてもよい。一般的な水道水なども使用することができる。このような水性現像液のより好ましいpHの範囲は2以上11以下である。

【0075】pH11以下の水性現像液には、必要に応じて任意の添加剤を添加することもできる。例えば、界面活性剤を添加して現像液の表面張力を下げたり、微量の塩基性化合物や中性塩を加えて現像を活性にすることもできる。また、現像液の温度も任意であり、冷水を用いることも温水を用いることもできる。

【0076】第2のパターン形成方法は、前記した第1のパターン形成方法と、感光性組成物および現像処理が異なるが、その他の処理は第1のパターン形成方法に挙げたものから任意のものを選択して用いることができ

る。

#### 【0077】

##### 【発明の実施の形態】合成例1

0℃に冷却した38%ホルムアルデヒド100mlと濃塩酸130mlの混合溶液にベラトロール25gをメカニカルモーターで攪拌しながら30分かけて滴下した。そのまま一昼夜攪拌した後、生成した沈殿物を濾別した。この沈殿物をトルエン/アセトン9:1混合溶液から再結晶することによりシクロトリベラトリレン（以下CTVという）を得た。得られたCTV1.35gをジクロロメタン15mlに溶解させ、三臭化ホウ素の1.0Mジクロロメタン溶液19mlを攪拌しながら30分かけて滴下した。そのまま一昼夜攪拌した後、水50mlを加え、酢酸エチルにより溶媒抽出を行った。酢酸エチル層を分離除去し、油層を無水硫酸ナトリウムにより乾燥した後、エバポレーターにより溶媒を除去してシクロトリカテキレン（以下CTCという）を得た。

##### 【0078】合成例2

ベラトロールの代わりにo-メトキシフェノール22.5gを用いた他は合成例1と同様にして合成を行い、CTMを得た。

##### 【0079】合成例3

CTC0.5gおよび2,1,4-ナフトキノンジアドスルホクロリド0.650gをアセトン10mlに溶解した。この溶液に37%炭酸ナトリウム溶液1.3gを攪拌しながら20分かけて滴下した後、さらに1時間攪拌した。反応混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで溶媒抽出を行った。酢酸エチル層を分離除去し、油層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、エバポレーターにより溶媒を除去してCTC-nを得た。得られたCTC-nをNMRにより評価したところ、CTCの水酸基のうち30%が4-ナフトキノンジアドスルホン酸エステル基で置換されていることがわかった。

##### 【0080】合成例4

CTC0.5gをテトラヒドロフラン5mlに溶解し、水素化ナトリウム（油性）0.098gおよび二炭酸ジ-t-ブチル0.53gを添加して一昼夜攪拌した。反応混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで溶媒抽出を行った。酢酸エチル層を分離除去し、油層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、エバポレーターにより溶媒を除去してCTC-tAを得た。得られたCTC-tAをNMRにより評価したところ、CTCの水酸基のうち27%がt-ブトキシカルボニル基（以下t-Boc基という）で置換されていることがわかった。

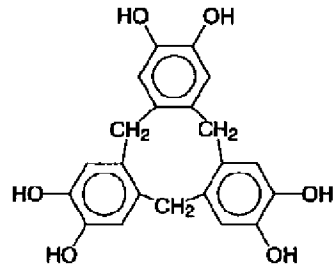
##### 【0081】合成例5

CTCの代わりにCTMを用いた他は合成例4の手順に従って合成を行い、CTM-tを得た。得られたCTM-tをNMRにより評価したところ、CTMの水酸基のうち27%がt-Boc基で置換されていることがわかった。

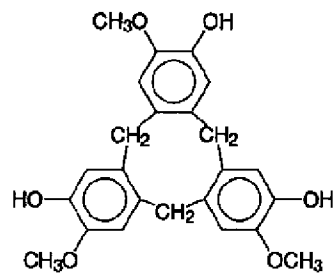


## 【0082】合成例6

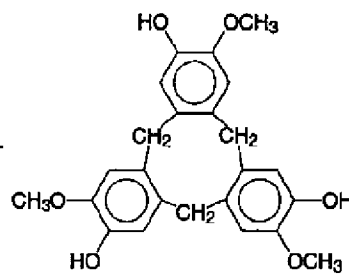
ホルムアルデヒドの代わりにアセトアルデヒド、ペラトロールの代わりに2-メトキシフェノールをそれぞれ用いた他は合成例1と同様にして合成を行い、CTAを得た。



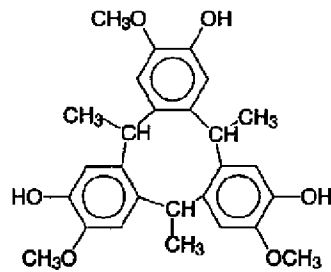
CTC



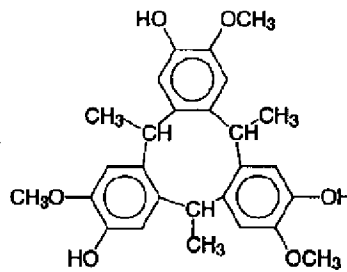
+



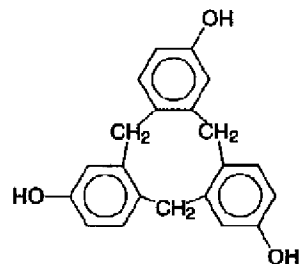
CTM



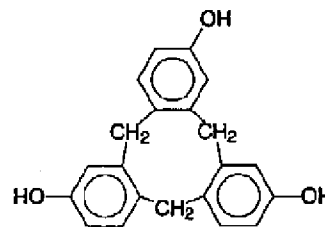
+



CTA



+



CTP

【0084】このようにして合成した環状フェノール化合物を表1に示す配合比で配合し、メトキシメチルプロピオネートに溶解して、レジスト液1～6を調製した。なお、酸発生剤にはトリプロロスルホニウムトリプレート、架橋剤には4, 4'-メチレンビス[2, 6-ビス

表1

レジスト液	環状フェノール化合物 (重量%)	酸発生剤 (重量%)	架橋剤 (重量%)
レジスト1	CTC-tA (98)	2	—
レジスト2	CTM-t (98)	2	—
レジスト3	CTP (78)	2	20

## 【0083】合成例7

CTMをスキーム1に示した経路で処理することによりCTPを得た。

## 【化35】

(ヒドロキシメチル)フェノールを用いた。また、表中の配合比は感光性組成物中の固形分の全重量を基準としたものである。

## 【0085】

31

32

レジスト4	CTM	(78)	2	20
レジスト5	CTA	(78)	2	20
レジスト6	CTC-n	(100)	—	—

## 【0086】実施例1～6

調製したレジスト液をシリコンウェハー上にスピニングにより塗布して、膜厚0.2  $\mu\text{m}$ の薄膜を形成させ、レジスト膜を調製した。得られたレジスト膜を95℃で2分間ベーキングした後、電子線描画装置（電子線の加速電圧は50 keV）でパターン描画を行った。必要に応じて露光後ベーキング処理をした後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液により現像を行い、パターンを得た。

## 【0087】比較例1

ヘキサメチルヘキサセトキシカリックスアレーンをクロルベンゼンに溶解させ、実施例1と同様の手法で膜厚10 nmの薄膜を得た。さらに実施例1と同様の方法に

より電子線描画を行い、さらにキシレン現像液により現像処理を行ってパターンを得た。なお、このレジストはTMAH水溶液による現像はできなかった。

## 【0088】比較例2

分子量20,000のポリスチレンをトルエンに溶解させ、実施例1と同様の手法で膜厚20 nmの薄膜を得た。さらに比較例1と同様の方法により電子線描画および現像処理を行い、パターンを得た。なお、このレジストもTMAH水溶液による現像はできなかった。

【0089】処理の条件および得られた結果は表2に示すとおりであった。

## 【0090】

表2

例番号	レジスト液	露光後熱処理 (温度/時間)	現像液	感度 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	解像性 ( $\mu\text{m}$ )	エッジ ラフネス
実施例1	1	95℃90秒	TMAH(0.013N)	20	0.04	○
実施例2	2	95℃90秒	TMAH(0.27N)	20	0.04	○
実施例3	3	100℃60秒	TMAH(0.27N)	25	0.04	○
実施例4	4	100℃60秒	TMAH(0.27N)	17	0.04	○
実施例5	5	110℃60秒	TMAH(0.27N)	15	0.04	○
実施例6	6	なし	TMAH(0.13N)	80	0.04	○
比較例1	—	なし	キシレン	5	0.04	○
比較例2	—	なし	キシレン	2	0.04	×

【0091】表2の結果から明らかなように、本発明のレジストを用いてパターン形成を行った場合、いずれもアルカリ水溶液による現像が可能であり、また高感度でエッジラフネスの小さい、優れた解像性が得られることがわかる。

## 【0092】合成例8

CTC0.5 gをテトラヒドロフラン5 mlに溶解し、水素化ナトリウム（油性）0.131 gおよび二炭酸ジ-*t*-ブチル0.9 gを添加して一昼夜攪拌した。反応混合物を水に注ぎ、酢酸エチルで溶媒抽出を行った。酢酸エチル層を分離除去し、油層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、エバポレーターにより溶媒を除去してCT

C-*t*Bを得た。得られたCTC-*t*BをNMRにより評価したところ、CTCの水酸基のうち50%が-*t*-ブトキシカルボニル基で置換されていることがわかった。

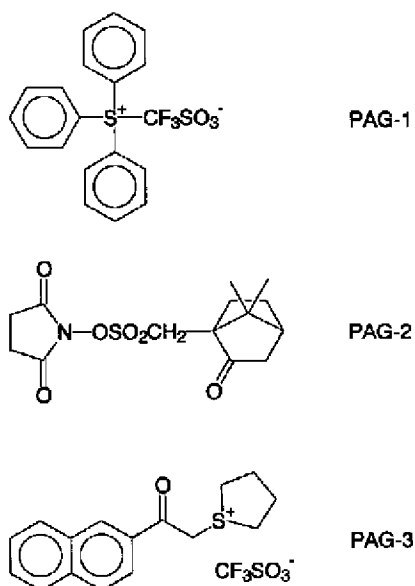
【0093】このようにして合成したCTC-*t*Bおよび前記のCTC-*t*Aを表3に示す配合比で配合し、メトキシメチルプロピオネートに固形分12.5%で溶解させ、0.2  $\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過することによりレジスト液7～11を調製した。なお、ここでCTC-*t*BおよびCTC-*t*Aの平均分子量は666および528である。

## 【0094】

表3

レジスト7	CTC- <i>t</i> A	400 mg	PAG-1	6 mg
レジスト8	CTC- <i>t</i> A	400 mg	PAG-2	10 mg
レジスト9	CTC- <i>t</i> B	400 mg	PAG-1	6 mg
レジスト10	CTC- <i>t</i> B	400 mg	PAG-2	10 mg
レジスト11	CTC- <i>t</i> A	400 mg	PAG-3	15 mg

## 【化36】



#### 【0095】実施例7～12

調製したレジスト液をシリコンウェハ上にスピコーティングにより塗布して、膜厚0.2 μmの薄膜を形成させ、レジスト膜を調製した。得られたレジスト膜を95℃で2分間ベーキングした後、電子線描画装置（電子線の加速電圧は50 keV）またはi線ステッパでパターン描画を行った。必要に応じて露光後ベーキング処理をした後、流水（pH<11）に40秒さらすことによ

表4

例番号	レジスト液	露光後熱処理 (温度/時間)	水現像 <sup>*1</sup>	露光器 <sup>*2</sup>	感度	解像性 (μm)
実施例 7	7	95℃90秒	○	E	24 μC/cm <sup>2</sup>	0.4
実施例 8	8	95℃90秒	○	E	30 μC/cm <sup>2</sup>	0.4
実施例 9	9	100℃60秒	○	E	25 μC/cm <sup>2</sup>	0.4
実施例 10	10	100℃60秒	○	E	27 μC/cm <sup>2</sup>	0.4
実施例 11	11	110℃60秒	○	E	15 μC/cm <sup>2</sup>	0.4
実施例 12	8	110℃60秒	○	I	80 mJ/cm <sup>2</sup>	0.6
比較例 3	—	95℃20秒	×	E	—	—
比較例 4	—	なし	×	E	—	—

<sup>\*1</sup> ○：パターン形成可能

×：パターン形成不可

<sup>\*2</sup> E：電子線描画装置

I：i線ステッパ

【0100】表4の結果から明らかなように、本発明の感光性組成物はpH11以下の水性現像液で現像が可能であった。一方、比較例1～3のレジストでは水による現像ではパターンが得られなかった。

【0101】さらに、レジスト9のドライエッチング耐性を調べた。比較として、ノボラック樹脂およびポリメチルメタクリレート（PMMA）を用いた。これらをエッチングガスとしてCF<sub>4</sub>を用いてドライエッチングを行い、エッチングによる膜厚減少量を調べた。得られた

り現像を行った。

#### 【0096】比較例3

分子量20000のポリヒドロキシシチレンの水酸基の20%をt-Boc化したポリマー2gと、酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリフレート20mgとをメトキシメチルプロピオン酸エステル10mlに溶解してレジスト液を得た。このレジスト液をシリコンウェハ上にスピコーティングにより塗布して、膜厚0.2 μmの薄膜を形成させ、レジスト膜を調製した。得られたレジスト膜を95℃で2分間ベーキングした後、電子線描画装置（電子線の加速電圧は50 keV）でパターン描画を行った。必要に応じて露光後ベーキング処理をした後、流水に40秒さらすことにより現像を行った。

#### 【0097】比較例4

ヘキサメチルヘキサセトキシカレックスアレーンをクロルベンゼンに溶解させ、シリコンウェハ上にスピコーティングにより塗布し、100℃で60秒ベーキングすることにより厚さ10nmのレジスト膜を得た。さらに電子線描画装置（電子線の加速電圧は50 keV）でパターン描画を行った後、流水に40秒さらすことにより現像を行った。

【0098】処理の条件および得られた結果は表4に示すとおりであった。

#### 【0099】

結果は図1に示すとおりである。

【0102】レジスト9のエッチング速度は、レジスト材料として最もドライエッチング耐性の高い部類にはいるノボラック樹脂と比較するとやや劣るものの、高解像性電子ビームレジストとして一般的であるPMMAと比較すると十分に高いドライエッチング耐性を示しており、実用可能なものである。

#### 【0103】

【発明の効果】本発明によれば、有機溶媒に対する溶解

性が高く、またアルカリ現像液に対する溶解性も高い感光性組成物を得ることができ、またその感光性組成物を用いることにより、解像性の高いレジストパターンを得ることが可能となる。また、本発明の第2の感光性組成物を用いることで、解像性の高いパターンを、 $\text{pH} < 1$

1の水性現像液により得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の感光性組成物を用いたレジストのドライエッチング耐性を示す図。

【図1】

